

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

FORMATION OF ELECTRODE OF GALLIUM NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR

Patent Number: JP3108779
Publication date: 1991-05-08
Inventor(s): MANABE KATSUhide; others: 03
Applicant(s): TOYODA GOSEI CO LTD; others:
Requested Patent: ☐ JP3108779
Application JP19890247373 19890922
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L33/00; H01L21/28
EC Classification:
Equivalents: JP2623463B2

Abstract

PURPOSE: To form an electrode of good ohmic properties in a gallium nitride compound semiconductor by dry-etching an electrode formation part of a compound semiconductor by plasma gas of compound gas containing carbon and chlorine and/or fluorine, by further carrying out dry-etch by plasma gas of inert gas and by depositing aluminum.

CONSTITUTION: When an aluminum electrode 6 is formed on a compound semiconductor 3 which contains at least gallium and nitride, an electrode formation part 5 of the compound semiconductor 3 is dry-etched by plasma gas of compound gas containing chlorine and/or fluorine. After the etched electrode formation part 5 is further dry-etched by plasma gas of inert gas, aluminum is deposited on the electrode formation part 5. For example, an n-type GaN layer 3 is formed on a sapphire substrate 1 with an AlN buffer layer 2 between, a mask 4 composed of sapphire is mounted, dry-etch is carried out by plasma gas of CCl₂F₂ gas and plasma gas of Ar gas, and aluminum is deposited using a stainless plate as a mask. An electrode 6 is formed in this way.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2623463号

(45) 発行日 平成9年(1997)6月25日

(24) 登録日 平成9年(1997)4月11日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 33/00			H 0 1 L 33/00	C
21/28			21/28	A
	3 0 1			3 0 1 H
33/00			33/00	E

請求項の数1(全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平1-247373	(73) 特許権者	999999999 豊田合成株式会社 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1番地
(22) 出願日	平成1年(1989)9月22日	(73) 特許権者	999999999 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道41 番地の1
(65) 公開番号	特開平3-108779	(73) 特許権者	999999999 科学技術振興事業団 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(43) 公開日	平成3年(1991)5月8日	(72) 発明者	真部 勝英 愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑 1番地 豊田合成株式会社内
早期審査対象出願		(74) 代理人	弁理士 藤谷 修
		審査官	後藤 時男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体の電極形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともガリウム及び窒素を含む化合物半導体において、電極を形成する方法であって、前記化合物半導体の電極形成部を塩素又は／及びフッ素を含むガスのプラズマガスでドライエッチングし、その後に、そのエッチングされた電極形成部を不活性ガスのプラズマガスでドライエッチングし、その後に、前記電極形成部に金属を蒸着することと特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の電極形成方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、オーミック性を改良した窒化ガリウム系化合物半導体の電極形成方法および窒化ガリウム系発光素子の製造方法に関する。

【従来技術】

窒化ガリウム系化合物半導体は青色発光ダイオードとして注目されている材料である。従来から検討されてきたハライドCVD法では、サファイア表面にSiO₂やキズを形成し、その上に成長するポリGaNが低抵抗になることを利用して選択的にコンタクト層(n-GaNから電極をとる部分)を形成した。ところが、この成長方法は成長の均一性に欠け、また、膜そのものの特性が不十分なこともあり実用化されなかった。

現在、ハライドCVD法に代わって検討されているのがMOVPE(有機金属を使用した気相成長)法であり、GaNとサファイアの間に格子不整合の緩和のためにAlN層を挿入した構造をとり、特性の優れたGaN層の成長に成功している。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、MOVPE法では、サファイア上のキズや

R007435

$\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{SiN}_x$ 上にはホリGaNは成長しない。したがって、 n -GaN層からコンタクトをとるためには、 i -GaN層のニッチングとそのエッチング面上にオーミック性の良い電極を形成する必要がある。

そこで、本発明者らは研究を重ねた結果、窒化ガリウム系化合物半導体は炭素、塩素、フッ素を含む化合物、たとえば、ジクロロジフルオロメタン (CCl_2F_2)、テトラクロロメタン (CCl_4)、テトラフルオロメタン (CF_4) ガスのプラズマガスにてエッチングの後、継続して、不活性ガス、たとえば、アルゴン (Ar) ガスのプラズマガスでエッチングした後、アルミニウム電極を蒸着で形成すると、そのオーミック性が良いことを発見し、本発明の完成に到った。

したがって、本発明の目的は、窒化ガリウム系化合物半導体においてオーミック性の良い電極を形成することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するための発明の構成は、少なくともガリウム及び窒素を含む化合物半導体において、電極を形成する方法であって、

前記化合物半導体の電極形成部を塩素又は/及びフッ素を含むガスのプラズマガスでドライエッチングし、

その後、そのエッチングされた電極形成部を不活性ガスのプラズマガスでドライエッチングし、

その後、前記電極形成部に金属を蒸着するようにしたことである。

上記の少なくともガリウム及び窒素を含む化合物半導体とは、GaN、GaAlNであり、塩素又は/及びフッ素を含む化合物ガスとはジクロロジフルオロメタン (CCl_2F_2)、テトラクロロメタン (CCl_4)、テトラフルオロメタン (CF_4) ガスであり、不活性ガスとは、アルゴン (Ar)、ヘリウム (He)、チッ素 (N_2)、クリプトン (Kr)、キセノン (Xe) ガスである。

【作用及び効果】

発明者等の考察では、上記の CCl_2F_2 、 CCl_4 、 CF_4 のプラズマガスで窒化ガリウム化合物半導体をドライエッチングするとき、そのエッチング部にエッチングガス及び反応生成物の吸着等によりバリアが形成されるために、金属電極のオーミック性が良くないと思われる。

そこで、本発明者らは実験を重ねた結果、プラズマエッチングの後に引き続いて、アルゴン等の不活性ガスでプラズマエッチングを行い、その後、電極を形成すると、良いオーミック性が得られることが判明した。

【実施例】

以下、本発明を具体的に実施例に基づいて説明する。

本実施例方法で使用された半導体は、有機金属化合物気相成長法 (以下「MOVPE」と記す) による気相成長により第2図に示す構造に作成された。

用いられたガスは、 NH_3 とキャリアガス H_2 とトリメチルガリウム ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$) (以下「TMG」と記す) と

トリメチルアルミニウム ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) (以下「TMA」と記す) である。

まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄したc面を主面とする単結晶のサファイア基板1をMOVPE装置の反応室に載置されたサセプタに装着する。次に、反応室内の圧力を5Torrに減圧し、 H_2 を流速0.3/分て反応室に流しながら温度1100℃でサファイア基板1を気相エッチングした。

次に、温度を800℃まで低下させて、 H_2 を流速3/分、 NH_3 を流速2/分、TMAを 7×10^{-6} モル/分で供給して1分間熱処理した。この熱処理によりAlNのパッパ層2が約500Åの厚さに形成された。

次に、1分経過した時にTMAの供給を停止して、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、 H_2 を2.5/分、 NH_3 を1.5/分、TMGを 1.7×10^{-6} モル/分で60分間供給し、膜厚約3μmのn型のGa層3を形成した。

次に、このようにして形成されたGa層3の上面にサファイアから成るマスク4を第3図のように載置して試料30を作成し、第1図に示す平行平板電極型のプラズマエッチング装置により、露出したGa層3をエッチングした。

次に、そのエッチング装置について第1図を参照して説明する。

第1図に示す平行電極型電極装置において、反応室20を形成するステンレス製の真空容器10の側壁には、エッチング用のガスを導入する導入管12、34が連結されており、その導入管12、34は、それぞれ、ガス流速を可変できるマスフローコントローラ14、36を介して CCl_2F_2 ガス、Arガスを貯蔵したボンベ16、38に接続されている。そして、 CCl_2F_2 ガス、又はArガスがそのボンベ16、38からマスフローコントローラ14、36を介して反応室20に導入される。

又、反応室20は拡散ポンプ19により排気されており、反応室20の真空度は反応室20と拡散ポンプ19との間に介在するコンダクタンスバルブ18により調整される。

一方、反応室20内には上下方向に対向して、電極22と電極24とが配設されている。そして、電極22は接地され、電極24には高周波電力が供給される。その高周波電力は周波数13.56MHzの高周波電源28から整合器26を介して供給される。又、電極24の上には、第2図に示す構成の試料30、32が載置される。

係る構成の装置において、プラズマエッチングは次のようにして行われる。

まず、試料30等は、アセトン、トリクロロエチレン、アセトンの順で、それぞれ、10分間洗浄し、窒素を吹き付けて乾燥させた後、王水 (塩酸：硝酸=3:1) で5分、純水で10分洗浄して、窒素を吹き付けて乾燥させた。その後、更に、200℃ホットプレート上に5分載置して脱水ピークした後、電極24上にサファイア4をマスクにして載置させた。

次に、脱気ポンプ19により反応室20内を十分に排気して、反応室20の真空度を 5×10^{-6} Torr以下にする。その後、 CCl_2F_2 ガスがマスフローコントローラ14により流速10cc/分に制御されて反応室20に導入され、コンタクトンスバルブ18により反応室20の真空度は正確に0.04Torrに調整された。そして、電極24と電極22間に $0.44\text{W}/\text{cm}^2$ の高周波電力が供給されて電極間でグロー放電が開始され、導入された CCl_2F_2 ガスはプラズマ状態となり、試料30, 32のエッチングが開始された。

8分間、エッチングを行った結果、試料30は第4図に示す構造にエッチングされた。即ち、マスク4で覆われたGa_{0.5}N層3の部分はエッチングされず、露出したGa_{0.5}N層4のみが図示する形状にエッチングされた。

次に、 CCl_2F_2 ガスの供給を停止して、アルゴン (Ar) ガスを10分供給して、更に、エッチングした。最終的なエッチング深さは、最終的に8500Åであった。

このようにして、エッチングした試料30をエッチング装置から取り出し、その試料30をアセトン、トリクロロエチレン、アセトンの順で、それぞれ、10分間洗浄し、窒素を吹き付けて乾燥させた。

その後、その試料に穴径 $200\mu\text{m}\phi$ 、 $500\mu\text{m}$ ピッチの穴のあいたステンレス板をマスクとしてアルミニウムを基板温度 225°C 、蒸着時の真空度 3×10^{-6} Torrで厚さ500Åに蒸着して、第5図に示すように電極6を形成した。

このようにして形成された電極6の電圧-電流特性 (V-I特性) を測定した。その結果を第6図 (b) に示す。良好なオーミック特性が得られているのが分かる。

次に、上記の電極6の形成された試料30を窒素雰囲気中で 550°C で10分間、シンターしたが、オーミック性に変化はなく、抵抗値が若干減少したに過ぎない。

又、アルゴン (Ar) ガスのエッチング時間を10分から20分に延長して、同様にアルミニウムの電極を形成して、そのV-I特性を測定した。その結果を第6図 (c) に示す。若干、オーミック性が悪くなるのが分かる。しかし、その試料をシンターすると、第6図 (h) に示すように、オーミック性が改善されることが理解される。

したがって、シンターせずに、良好なオーミック性を得るためには、Arガスのエッチング時間は10分程度が望ましいことが分かる。

尚、比較例として、 CCl_2F_2 ガスでのみエッチングして、Arガスでエッチングしなかった場合の特性は、第6図 (a) に示すようになり、オーミック性は得られなかった。又、この試料をシンターした後の特性は、第6図 (f) に示すようになり、特性の改善は見られなかった。

更に、 CCl_2F_2 とArの混合ガスでエッチングして電極を形成した場合の特性は、第6図 (d) に示すように、オ

ーミック性には得られなかった。又、その試料をシンターしても、第6図 (i) に示すように、オーミック性の改善は見られなかった。

更に、最初からArガスでエッチングして電極を形成した場合の特性は、第6図 (e) に示すように、やはりオーミック性は得られなかった。又、その試料をシンターした後の特性も、第6図 (j) に示すように、オーミック性の改善が得られなかった。

又、 CCl_2F_2 ガスでエッチングしていない窒化ガリウム半導体に直接、アルミニウム電極を蒸着した場合の特性を測定した。その特性結果を第7図 (a) - (e) に示す。又、その試料をシンターした後に測定した特性を第7図 (f) - (j) に示す。シンター前では、オーミック性は得られていないがシンターによりオーミック性が得られるのが分かる。しかし、そのオーミック性にバラツキがあることも分かる。

以上のことから、 CCl_2F_2 ガスにより窒化ガリウム半導体をエッチングしてそのエッチング部分にアルミニウム電極を形成すると、その電力のV-I特性は、シンターによっても改善できない非オーミック性を示すことが理解される。

しかし、 CCl_2F_2 ガスでエッチングした後、Arガスで継続してエッチングして電極を形成すると、シンターすることなく、当初から良好なオーミック性が得られることが分かった。

又、本発明者等の考察では、上記のArガスによる継続エッチングが、先行する CCl_2F_2 ガス又は CCl_4 ガス又は CF_4 ガスのエッチングによって生じるエッチングガス及び反応生成物の吸着等によって形成されたバリアを除去するものと思われる。したがって、その後のバリア除去のためのエッチングに使用されるガスとしては、Arガスと同様な効果があると予測される他の不活性ガスの使用も可能である。

次に、本発明の電極形成方法を用いた窒化ガリウム系発光素子の製造方法について説明する。

第8図に示すように、前述した条件により、MOCVD法によりサファイア基板1上に、AlNから成るバッファ層2を500Åの厚さに形成し、そのバッファ層2の上にn-GaN層3を $3\mu\text{m}$ の厚さに形成した。そして、そのn-GaN層3上にi-GaN層40を成長温度 900°C で膜厚2500Åの厚さに形成した。

次に、第9図に示すように、i-GaN層40の上に、スパッタリングにより SiO_2 層41を2000Åの厚さに形成した。次に、その SiO_2 層41上にフォトレジスト42を塗布して、フォトリソグラフにより、n-GaN層3に対する電極形成部位のフォトレジストを除去したパターンに形成した。

次に、第10図に示すように、フォトレジスト42によって覆われていない SiO_2 層41をフッ酸系エッチング液で除去した。

次に、第11図に示すように、フォトレジスト42及びSiO₂層41によって覆われていない部位のi-GaN層40及びその下のn-GaN層3の一部を、前述した条件で、CCl₂でエッチングした後、Arでドライエッチングした。

次に、第12図に示すように、i-GaN層40上に残っているSiO₂層41をフッ酸で除去した。

次に、第13図に示すように、試料の上全面に前述した条件により、Al層43を蒸着により形成した。そして、そのAl層43の上にフォトレジスト44を塗布して、フォトリソグラフにより、n-GaN層3及びi-GaN層40に対する電極部が残るように、所定形状にパターン形成した。次に、第14図に示すようにそのフォトレジスト44をマスクとして下層のAl層43の露出部を硝酸系エッチング液でエッチングし、フォトレジスタ44をアセトンで除去し、n-GaN層3の電極45、i-GaN層40の電極46を形成した。

このようにして、MIS (Metal-Insulator-Semiconductor) 構造の窒化ガリウム系発光素子を製造することができる。

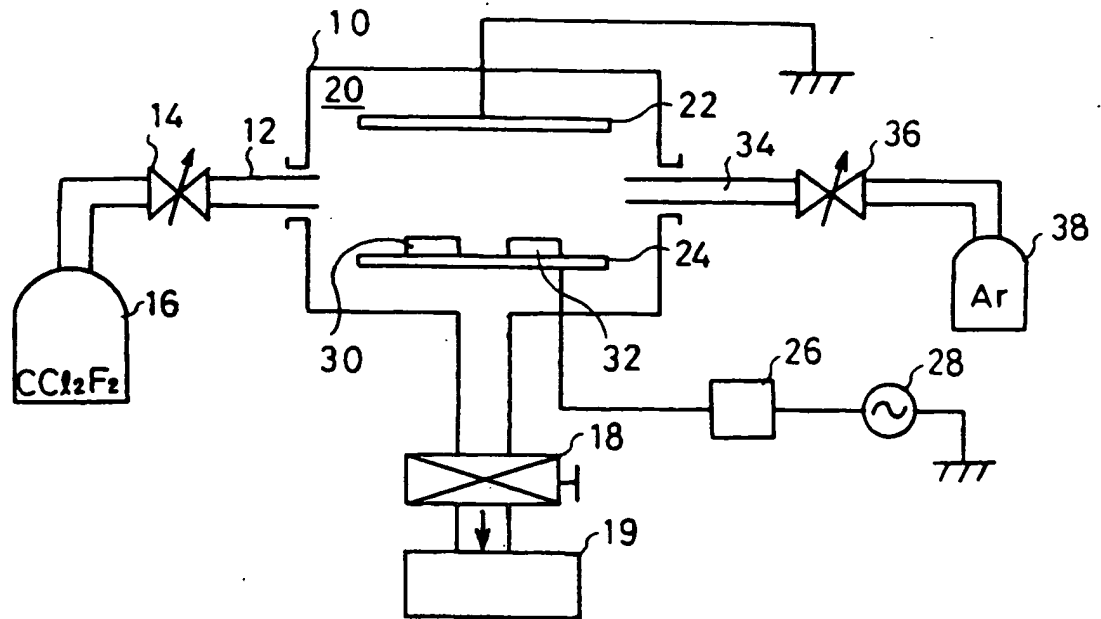
【図面の簡単な説明】

第1図は本発明の具体的な一実施例に係るエッチング方法を実現するための装置を示した構成図。第2図はエ

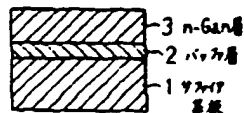
ッチング試料の構成を示した断面図。第3図はエッチング試料とマスクとの関係を示した断面図。第4図はエッチング後の試料の断面図。第5図はエッチング部に電極を形成した試料の断面図。第6図は各種の条件でエッチングした窒化ガリウム半導体に形成した電極のV-I特性の測定図。第7図はエッチングしない窒化ガリウム半導体に形成した電極のV-I特性の測定図。第8図乃至第14図は本発明の電極形成方法を用いた窒化ガリウム系発光素子の製造工程を示す断面図である。

- 1……サファイア基板、2……バッファ層
- 3……GaN層、4……マスク、5……電極形成部
- 6……電極、10……真空容器
- 12, 34……導入管
- 14, 36……マスフローコントローラ
- 16, 38……タンク、19……拡散ポンプ
- 18……コンダクタンスバルブ、22, 24……電極
- 28……高周波電源
- 40……i-GaN層、41……SiO₂層
- 42……フォトレジスト層、43……Al層
- 45, 46……電極

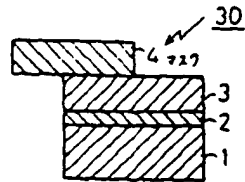
【第1図】



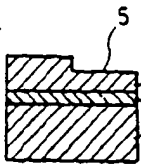
【第2図】



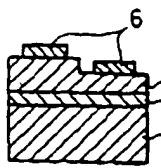
【第3図】



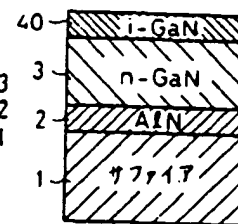
【第4図】



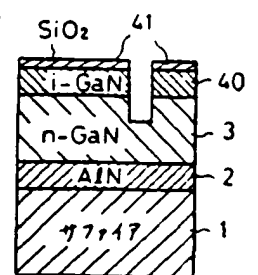
【第5図】



【第8図】

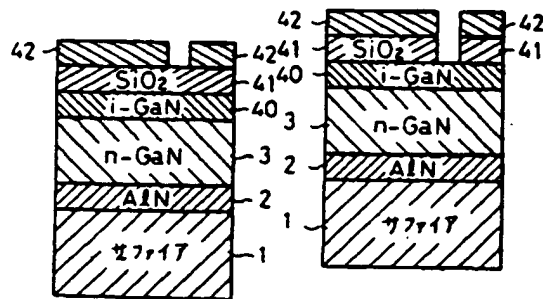


【第11図】

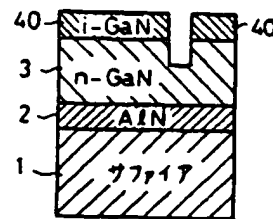


【第10図】

【第9図】

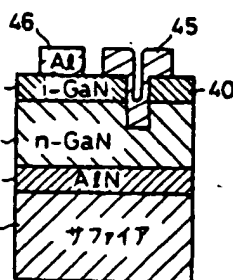
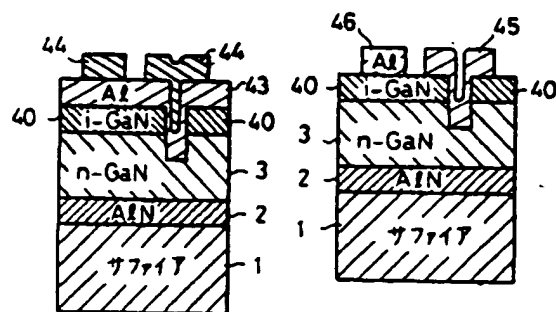


【第12図】

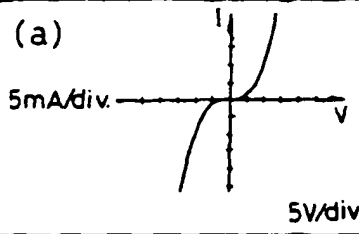
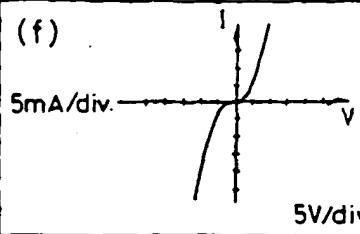
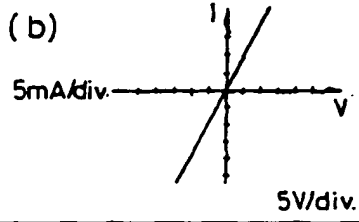
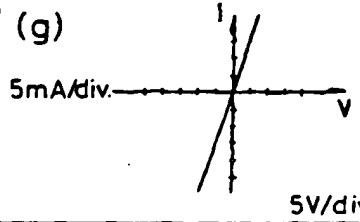
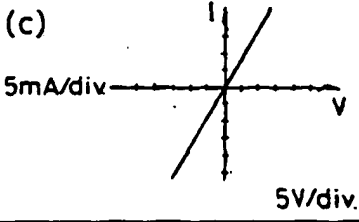
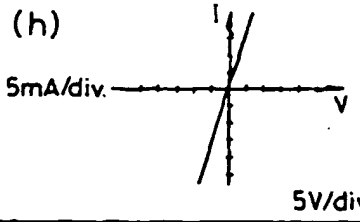
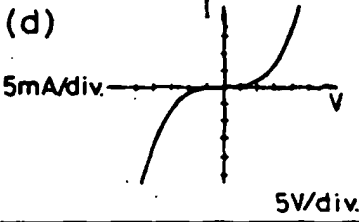
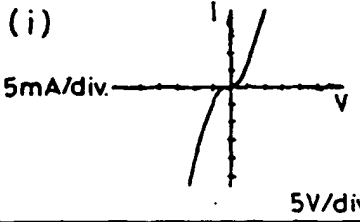
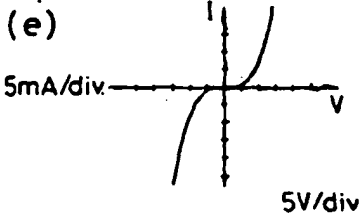
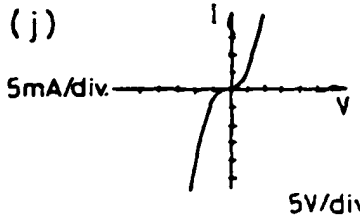


【第14図】

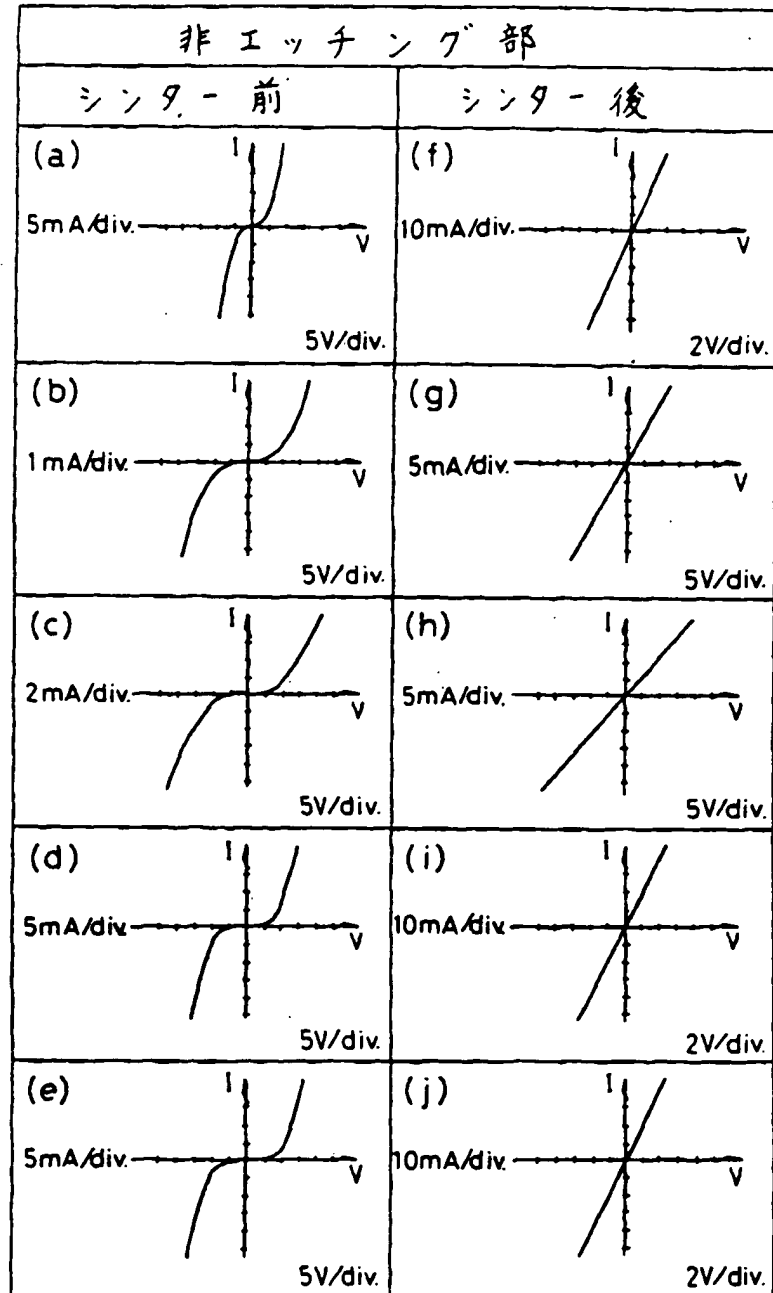
【第13図】



【第6図】

測定部位 エッチング条件	エッチング部	
	シンター前	シンター後
I. CCl_2F_2 のみ (圧力 0.04 Torr 流量 10 sccm パワー 0.44 W/cm ² 時間 8 分 →エッチング深さ---6800Å	(a) 	(f) 
II. CCl_2F_2 8 分 Ar 10 分 (圧力, 流量, パワー, 時間は I と同じ) →エッチング深さ---8500Å	(b) 	(g) 
III. CCl_2F_2 8 分 Ar 20 分 (圧力, 流量, パワー, 時間は I と同じ) →エッチング深さ---7500Å	(c) 	(h) 
IV. $\text{CCl}_2\text{F}_2 + \text{Ar}$ (圧力 0.04 Torr 流量 CCl_2F_2 5, Ar 5 パワー 0.44 W/cm ² 時間 8 分 →エッチング深さ---7200Å	(d) 	(i) 
V. Ar のみ (圧力 0.04 Torr 流量 10 sccm パワー 0.44 W/cm ² 時間 25 分 →エッチング深さ---880Å	(e) 	(j) 

【第7図】



フロントページの続き

(72) 発明者 小滝 正宏
愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑
1 番地 豊田合成株式会社内
(72) 発明者 森 正樹
愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑
1 番地 豊田合成株式会社内

(72) 発明者 橋本 雅文
愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道41
番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(56) 参考文献 特開 平1-204425 (J P, A)
特開 昭61-56474 (J P, A)
特開 昭56-51580 (J P, A)
特開 昭59-130425 (J P, A)